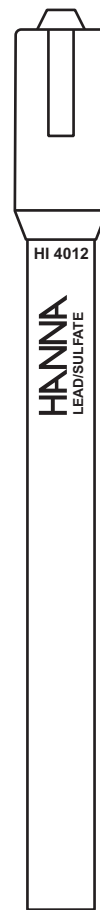


GARANTIA

Os eléctrodos de lões Específicos da Hanna Instruments possuem garantia para defeitos em materiais e manufactura durante 6 meses a partir da data de compra, desde que utilizados para a sua finalidade e mantidos de acordo com as instruções. Se não funcionam na primeira utilização contacte imediatamente o seu revendedor. Danos devidos a acidentes, má utilização, má aplicação, padronização ou falta de manutenção prescrita não são cobertos pela garantia.

A Hanna Instruments reserva-se o direito de modificar o desenho, construção ou aparência dos seus produtos sem aviso prévio.



Manual de Instruções

HI 4012

Meia-Célula

HI 4112

Combinado

Eléctrodo de lões
Específicos de
Chumbo

HI 4012 Meia-Célula de Chumbo

HI 4112 Electrodo Combinado de Chumbo

I. Introdução:

O HI 4012 e o HI 4112 da Hanna são electrodos de iões específicos desenhados para a medição de iões de chumbo em soluções aquosas. O HI 4012 é um electrodo meia-célula que requer uma referência separada. O HI 4112 é um electrodo de iões específicos combinado.

II. Especificações

Tipo: Electrodo de Estado Sólido com pastilha de sulfito de chumbo.

Iões medidos: Chumbo (Pb^{+2})

Gama de medição: 0.1 M a 1×10^{-6} M
20700 a 0.21 ppm

Iões interferentes Prata, Cobre, Ferro de Cádmio ($2+$ $3+$) e Mercúrio devem estar ausentes. Qualquer ião que forma um sulfito mais insolúvel chumbo interferirá com a resposta do ião. A exposição a longo termo neste ião, envenenará a superfície de chumbo. A oxidação da superfície de chumbo também envenenará o electrodo.

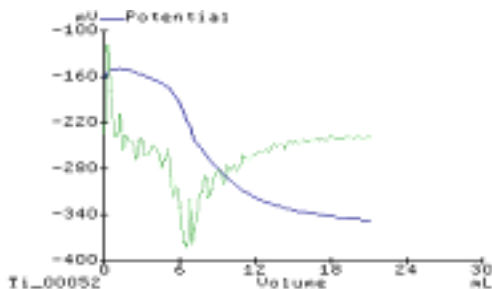
Temperatura de funcionamento: 0-80°C

pH de funcionamento: 4 a 7 pH
(recomendado)

Dimensões: 12 mm (OD) X 120 mm inserção nominal

Ligação: BNC

Gráfico gerado no Titulador Hanna HI 901 durante a titulação de chumbo automatizada usando o electrodo HI 4112.



Notas:

- Aconselha-se a utilização de antioxidante de metanol/formalina para aumentar a sensibilidade.
- Aconselha-se o ajuste de pH da amostra para 4-7 pH, de modo a favorecer a constante de formação Pb-EDTA.
- Os metais competidores necessitam de ser identificados e removidos.

XIII. pH

O HI 4112 e o HI 4012 podem ser utilizados em soluções, com valores entre 4 e 6. As amostras que se encontram para além desta gama, devem ser ajustadas com ácido perclórico e hidróxido de sódio.

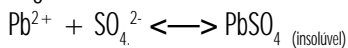
XIV. Armazenamento e Cuidados dos sensores HI 4012 e HI 4112

O HI 4012 e o HI 4112 podem ser armazenados em padrões muito diluídos ($< 10^{-3}$ M) por períodos curtos. Para períodos mais longos, o HI 4012 deve ser armazenado seco, com a sua tampa protectora. Para armazenamento a longo termo do modelo do electrodo combinado HI 4112, drene e lave os sais com água destilada ou desionizada. Desaperte a tampa superior e mova a manga externa, pelo cabo acima. Embrulhe a junção cerâmica na haste interna com Parafilm®, ou outro selante. Coloque a tampa de protecção fornecida por cima da membrana seca e guarde na caixa de armazenamento, fornecida com o electrodo.

XV. Tabelas de Conversão para Pb^{2+} Multiplique

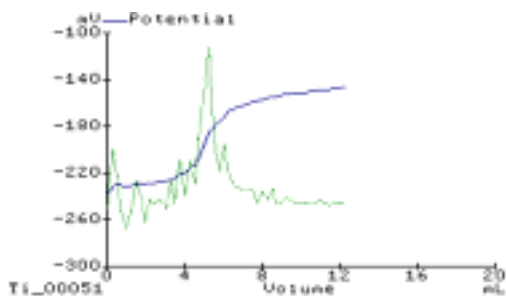
Moles/L (M) para ppm (mg/L)	2.072×10^5
ppm (mg/L) para M (moles/L)	4.826×10^{-6}

reage com iões de sulfato, formando um precipitado.



No ponto final estequiométrico, ocorre uma alteração nos mV. As medições podem ser automatizadas, utilizando o Titulador Hanna HI 901 ou tituladas manualmente.

Gráfico gerado no Titulador Hanna HI 901 durante a titulação automatizada de sulfato, usando o eléctrodo HI 4112.



Notas:

- Aconselha-se a utilização de antioxidante de metanol/formalina, para aumentar a sensibilidade.
- Sugere-se a adição de ISA (2mL/50mL amostra).
- Aconselha-se o ajuste de pH da amostra para 4-6. Se necessário, use ácido perclórico ou hidróxido de sódio.
- O titulante de chumbo deve ser 10X mais concentrado que o sulfato esperado e deve ser padronizado contra solução padrão de sulfato.

Titulação de chumbo

Pode utilizar um eléctrodo de chumbo como indicador, para seguir o progresso e detectar o ponto final de uma titulação quilométrica de chumbo com EDTA bisódio. Durante a titulação, o sensor segue a diminuição da concentração de chumbo, à medida que são adicionadas pequenas quantidades de titulante EDTA bisódio. O EDTA reage com o chumbo, formando um complexo. O EDTA também pode reagir com um anfitrião de outros metais, assim optimizando o pH do complexo de Pb-EDTA e o mascarar de possíveis interferentes também deve ser considerado. Consulte um Tratado de Química Analítica para técnicas relativas ao seu interferente específico.

No ponto final, ocorre uma alteração maior nos mV. O Titulador da Hanna, HI 901, pode ser utilizado para automatizar este procedimento.

III. Teoria de Funcionamento:

Os eléctrodos de chumbo HI 4012 ou HI 4112 são aparelhos potenciométricos, utilizados para a determinação rápida de iões de chumbo livres em banhos de galvanização e como um detector para a titulação de sulfato ou tório com perclorato de chumbo. Os sensores de chumbo são “eléctrodos de terceiro tipo”, porque detectam catiões que também formam sais de baixa solubilidade com aniões de sulfito e formam sais de baixa solubilidade com prata.

O eléctrodo funciona como um sensor, ou condutor iónico. O HI 4012 requer um eléctrodo de referência separado, para completar o seu circuito electrónico. O HI 4112 incorpora um eléctrodo referência. A membrana misturada de sulfito de chumbo / sulfito de prata produz uma alteração de potencial, devido a alterações na actividade de iões de cádmio da amostra. Quando a força iónica da amostra é fixada pela adição de ISA, a voltagem é proporcional à concentração de iões de cádmio na solução e o eléctrodo segue a equação de Nernst.

$$E = E_a + 2.3 RT/nF \log A_{\text{ião}}$$

E = potencial observado

E_a = voltagens referência e fixas internamente

R = constante de gás (8.314 voltes coulomb/K Mole)

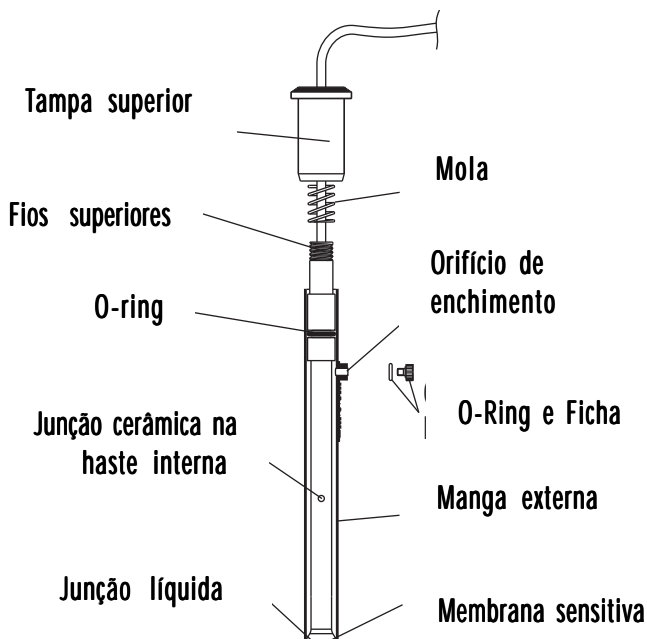
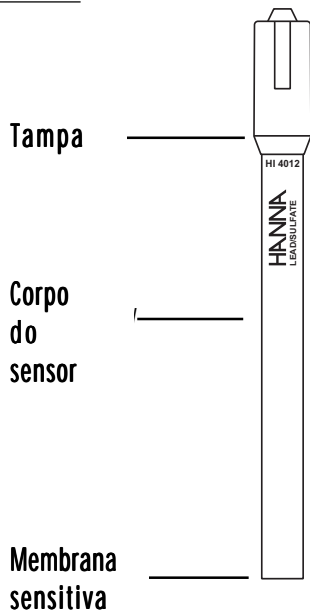
n = Carga no ião de cádmio (2 +)

A_i = actividade de iões na amostra

T = temperatura absoluta em K

F = constante Faraday (9.648 x 10⁴ coulomb/mole)

IV. Elementos do desenho dos eléctrodo HI 4012 e HI 4112



Esta técnica é denominada Adição Conhecida. O método pode usar um slope de sensor ideal, mas os slopes determinados actualmente na temperatura da medição devem ser usados, se conhecidos. O volume e a concentração do padrão adicionado, pode causar uma alteração de mV, de pelo menos 8 mV. Este método é pré-programado com o medidor da Hanna HI 4222 pH/ISE/mV, o que simplifica muito o método. O método funciona bem para amostras com altas forças iónicas.

Exemplo: A determinação de iões em cádmio, com concentrações menores que $1 \times 10^{-3} \text{ M}$, usando uma adição conhecida.

1. Uma amostra de 25 mL de concentração conhecida (V_{sample}) é colocada num copo plástico limpo, com um sensor de chumbo com 1 mL de HI 4012-00 ISA ($V_{\text{ISA}=1 \text{ mL}}$) e 25 mL de solução de metanol/formalina. O valor de mV estável (mV 1) é registado, após a amostra ser misturada.
2. É adicionado 5 mL (V_{std}) de padrão de 10^{-1} M (C_{std}) ao copo e o valor de mV aumenta à medida que aumenta a concentração. ΔE é calculado como $\text{mV}_2 - \text{mV}_1$. A concentração de cádmio desconhecida na amostra original (C_{sample}), pode ser determinada pela seguinte equação. Nota: O volume de metanol/formalina é incluído nos cálculos do volume.

$$C_{\text{sample}} = \frac{C_{\text{standard}} V_{\text{standard}}}{(V_T) 10^{\Delta E/S} - (V_S')} \left(\frac{V_{S'}}{V_{\text{sample}}} \right)$$

$$(V_{\text{sample}} + V_{\text{standard}} + V_{\text{ISA}} + V_{\text{MeOH-Form}}) = V_T$$

$$(V_{\text{sample}} + V_{\text{ISA}} + V_{\text{MeOH-Form}}) = V_{S'}$$

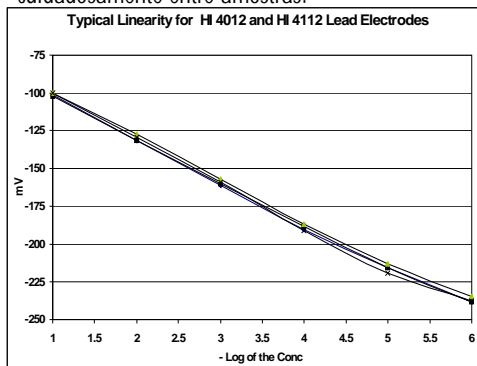
3. O procedimento pode ser repetido, com a adição de um segundo padrão, para verificar o slope e funcionamento do método.

Titulação de Sulfato

Podem ser utilizados um electrodo de chumbo como indicador para seguir o progresso e detectar o ponto final de uma precipitação de titulação de sulfato (com concentração $> 50 \text{ ppm}$) com padrão de perclorato de chumbo. Durante a titulação, o sensor segue a concentração de concentração de chumbo, enquanto são efectuadas pequenas adições de titulante perclorato de chumbo. O chumbo

Procedimento

- 1) Siga as secções VIII e IX para preparar os sensores para a medição.
- 2) Siga a secção VI para preparar os padrões/soluções. Os padrões devem estar dentro da gama de interesse. 2 mL de HI 4012-00 ISA são adicionados a 50 mL de ambas as amostras e padrões. São também adicionados 50 mililitros de mistura de metanol/formalina a cada amostra ou padrão. Adicione a barra de agitação e misture antes de efectuar medições.
- 3) Siga a secção VII, Guia Geral, para otimizar a programação de teste.
- 4) Durante a calibração, é melhor iniciar primeiro com amostras de concentrações mais baixas. Aguarde por uma medição estável, antes de registar valores. Em concentrações mais baixas, são necessários equilíbrios mais longos.
- 5) Para prevenir o transporte e contaminação de amostras, enxague os sensores com água desionizada e seque cuidadosamente entre amostras.



XII. Outras técnicas de medição

Adição conhecida (para Pb^{2+})

Uma concentração desconhecida pode ser determinada, adicionando uma quantidade conhecida (volume e concentração) de ião, a um volume conhecido da amostra. É tirado um valor mV antes e depois do padrão, e usando a equação fornecida, encontra-se a concentração desconhecida.

V. Equipamento necessário:

- Electrodo de junção dupla da Hanna HI 5315 com solução de enchimento HI 7072, para HI 4012.
- Medidor de pH/ISE/mV da Hanna HI 4222, ou outro medidor de iões, ou pH/mV adequado. (Nota: papel milimétrico/linear é útil, se não estiver disponível um medidor ISE (ião)).
- O agitador magnético da Hanna HI 180 ou equivalente, com barras de agitação (HI 731320). (Nota: isole os copos do aquecimento do motor do agitador, colocando material isolante como espuma, ou cortiça, entre eles).
- Suporte de electrodo da Hanna HI 76404, ou equivalente.
- Copos plásticos (HI 740036P), ou outro recipiente de medição adequado.

VI. Soluções necessárias

Para Medições de Chumbo

Padrão de chumbo 0.1 M, (500 mL) HI 4012-01

ISA, (5 X 100 mL) HI 4012-00

Para Titulações de Sulfato

(utilizado para padronizar soluções de perclorato de chumbo)

Padrão de sulfato 0.1 M, (500 mL) HI 4012-21

Ver secção XII ; Titulações

Soluções fornecidas pelo utilizador:

É necessária uma solução de Metanol/Formalina, a fornecer pelo utilizador, para diminuir a solubilidade da pastilha e efeitos oxidantes. Para preparar, adicione 200 μ L 37 wt. % de formalina em H_2O para 500 mL de reagente grau metanol. Agite e armazene em frascos de vidro bem fechados. Esta solução é utilizada numa dose de 50 partes da solução de Metanol/Formalina até 50 partes de padrão ou amostra.

Para medições de chumbo directas- Usando pipetas volumétricas e utensílios de vidro, faça diluições de HI 4012-01 para quebrar a concentração das amostras. Nota: o padrão de chumbo 0.1M é equivalente a 20,720 ppm. Os padrões com concentrações $< 10^{-3}M$ (207ppm) devem ser preparados diariamente. Armazene em frascos de plástico bem fechados. Para 50 partes de padrão ou amostra adicione 50 partes de solução de Metanol/Formalina mais 2 mL de ISA.

VII. Guias Gerais

- Aconselha-se a utilização de um capuz e vestuário de protecção, quando manusear soluções de chumbo.
- As amostras concentradas ($>0.10\text{ M}$) devem ser diluídas antes da medição. Multiplique o resultado final pelo factor de diluição correspondente.
- Os padrões de calibração e as soluções de amostras, devem ter a mesma força iónica. Deve adicionar ISA e Metanol/Formalina a ambas as amostras e padrões no mesmo rácio. 2 partes de ISA para 50 partes de padrão (ou amostra)/50 partes Metanol/Formalina é a dosagem normal. Nota: não se requer correcção para o factor de diluição, porque os padrões e amostras são tratadas do mesmo modo.
- Para amostras de alta força iónica, use métodos de adição de padrão ou de titulação.
- Os padrões de calibração e soluções de amostras, devem estar à mesma temperatura.
- O agitador magnético pode gerar calor. Isole termicamente o copo, que contém padrão ou amostra, do agitador magnético, colocando cortiça ou outra folha isolante, entre o copo e o disco de agitação.
- Os padrões de calibração e soluções de amostra devem ser agitados à mesma taxa, usando barras de agitação TFE, de tamanho idêntico.
- Enxague os eléctrodos com água destilada ou desionizada entre amostras e seque cuidadosamente com um toalhete de laboratório, ou outro absorvente descartável. Não esfregue os eléctrodos.
- Pré-mergulhando o sensor de chumbo num padrão diluído, otimizará a resposta. Use concentrações de aproximadamente 10^{-3} M ou menos, com adição de Metanol/Formalina e ISA.
- A superfície da pastilha arranhada, corroída ou oxidada, pode causar deriva, uma perda de resposta de nível baixo, ou uma reprodutibilidade pobre. A resposta óptima pode ser restaurada, removendo a superfície danificada com a tira microabrasiva HI 4000-70. Use luvas para proteger a pele. O pó de cádmio é tóxico.
- Evite grandes alterações na temperatura (choque térmico), pois pode danificar o sensor.

Continue a polir até estar satisfeito com a superfície. Se estão presentes depósitos escuros na tira de polimento, mova o papel ligeiramente e continue a polir.

- Se a membrana está danificada, a resposta torna-se extremamente lenta, ou se o slope do eléctrodo diminui significativamente, e os procedimentos acima não ajudaram, o sensor (ou módulo) deve ser substituído.

XI. Medição e Calibração Directa

Este método é um procedimento simples para medir muitas amostras. Um medidor de leitura ISE directa (HI 4222 ou equivalente) determina a concentração do desconhecido por uma leitura directa, após calibrar o medidor com os padrões. O medidor é calibrado com um ou dois padrões acabados de fazer, na gama de medição linear dos desconhecidos. 2 mL de ISA (HI 4001-12) são adicionados a cada volume de 50 mL do padrão ou amostra. 50 mililitros de mistura de metanol/formalina é também adicionada a cada uma das amostras ou padrão. Em regiões não lineares, são necessários mais padrões de calibração. Os desconhecidos são lidos directamente.

As amostras com concentração superior a 0.1 M, devem ser diluídas para estar dentro da gama de funcionamento dos eléctrodos. O resultado final deve ser multiplicado pelo factor de diluição correspondente, para determinar a concentração actual.

Pode ser utilizado um medidor de pH/mV no modo de mV, com papel milimétrico. Dois ou mais padrões acabados de fazer, que se encontram na gama de medição dos desconhecidos, são medidos em modo mV, no medidor. Estes valores são impressos no papel milimétrico e os pontos são ligados, criando uma linha curva. Quando as amostras são medidas, os seus valores mV são convertidos para a concentração, seguindo o mV para o eixo de concentração na impressão.

IX. Verificação Rápida do Slope do Electrodo

- Ligue os sensores ao medidor pH/mV/ISE.
- Coloque o medidor em modo mV.
- Coloque 50 mL de água desionizada num copo com barra de agitação e 2 mL de HI 4012-00 ISA. Adicione 50 mL de mistura de metanol/Formalina. Adicione a barra de agitação e coloque no agitador magnético.
- Coloque os electrodos numa amostra preparada.
- Adicione 1 mL do padrão HI 4012-01 (ou padrão 0.01 M ou .001 M por diluição) ao copo. Registe os mV, quando a leitura estabilizou.
- Adicione mais 10 mL de padrão HI 4012-01 (ou o mesmo padrão diluído) à solução. Registe os mV, quando a leitura estabilizar. Este valor deve ser mais positivo que o anteriormente anotado.
- Determine a diferença entre os dois valores de mV. Um valor aceitável para este slope é $+27 \pm 4$ mV, próximo de 25°C.

X. Acção correctiva

- Verifique se a tampa protectora foi removida (HI 4012).
- Verifique se a película plástica foi removida da haste interna (HI 4112).
- Verifique se os electrodos estão adequadamente ligados ao medidor e se o medidor está ligado.
- Verifique se o padrão foi correctamente armazenado. Volte a fazer os padrões, se necessário.
- Se o slope do sensor não se encontra na janela de slope sugerida, mergulhando o sensor num padrão, pode resolver o problema. (padrão $<10^{-3}$ M).
- Uma superfície sensitiva arranhada, corroída ou oxidada pode ser polida com a tira de polimento HI 4000-70. Corte aproximadamente 2,5 cm da tira abrasiva. Use luvas de protecção. Molhe o lado fosco com água desionizada e coloque sobre a membrana danificada do electrodo. Coloque o seu polegar com luva contra a tira e rode para trás e para a frente, aplicando uma pressão leve.

- Podem-se formar bolhas de gás, de gaseificação da solução, devida à alteração da temperatura. Bata ligeiramente o corpo do sensor, para as desalojar da membrana sensível.

HI 4012

- Remova a tampa de protecção da ponteira do sensor.

HI 4112

- Remova o invólucro plástico de protecção que cobre a junção cerâmica, antes de montar o sensor pela primeira vez.
- Deve ser adicionada solução de enchimento referência HI 7072 diariamente, ao reservatório electrolítico, antes de utilização do electrodo.
- Durante a medição, utilize sempre o electrodo com o orifício de enchimento aberto.
- Durante a utilização normal, a solução de enchimento drenará lentamente pela junção em cone, na parte inferior do electrodo. Perdas excessivas (> 4 cm em 24 horas) não são normais. Se isto ocorrer, verifique se a tampa está apertada e se o interface entre o cone interno e o corpo exterior não possuem detritos.
- Adicione solução de enchimento diariamente, para manter uma boa pressão. Para uma resposta ótima, este nível deve ser mantido e não permitir que desça mais do que 2-3 cm, abaixo do orifício de enchimento. A solução de enchimento deve cobrir a cerâmica que se encontra na haste interna.
- Se ocorre uma medição errada, verifique se existe matéria estranha presa, próximo do cone interno. Drene e volte a encher com solução fresca.

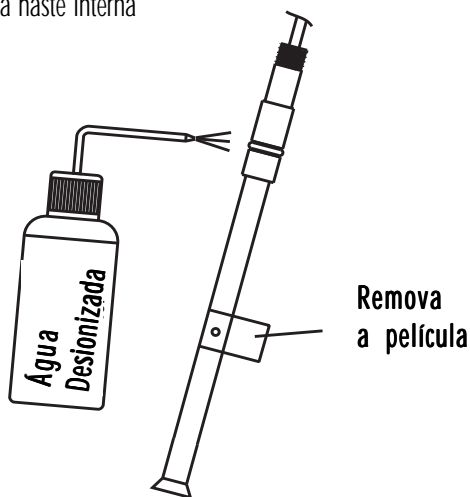
VIII. Preparação do eléctrodo

HI 4012

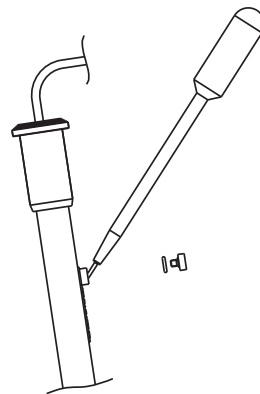
1. Remova a tampa de protecção da ponteira do sensor
2. Prepare o eléctrodo de referência, enchendo o reservatório electrolítico externo com HI 7072.
4. Coloque o sensor e eléctrodos de referência no suporte de eléctrodo e ligue os cabos de ligação ao medidor.

HI 4112

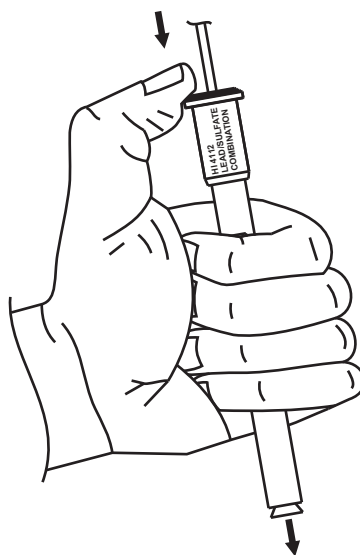
1. Retire a película que se encontra por cima da junção cerâmica na haste interna e deite-a fora. Isto apenas se utiliza para transporte ou armazenamento, a longo termo.
2. Enxague a haste interna com água desionizada, assegurando-se que molha o o-ring que se encontra na haste interna



3. Volte a montar o eléctrodo, empurrando cuidadosamente o conjunto interior para dentro do corpo exterior, deslizando a mola pelo cabo, e apertando a tampa no seu local.
4. Remova a tampa do orifício de enchimento e o-ring, no tubo do orifício de enchimento.
5. Usando uma pipeta a conta-gotas fornecida, adicione algumas gotas de solução de enchimento HI 7072 ao eléctrodo, molhando o o-ring e lavando a câmara de solução de enchimento



6. Segurando no corpo do eléctrodo, pressione cuidadosamente a tampa superior com o seu polegar. Isto permite que a solução de enchimento se drene do corpo. Solte a tampa e verifique se o eléctrodo volta à sua posição original (pode ter que intervir minimamente para que tal ocorra).



7. Aperte a tampa do eléctrodo ao corpo e encha o corpo do eléctrodo, até que o volume da solução de enchimento esteja mesmo abaixo do orifício de enchimento.
8. Coloque o eléctrodo num suporte da Hanna HI 76404 (ou equivalente) e ligue a ficha ao medidor.